

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-213087

⑬ Int. Cl.³
C 10 G 9/14

識別記号

庁内整理番号
2104-4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ オレフィン製造装置の運転方法

千葉市真砂3-9-10

⑯ 特願 昭57-94115

⑭ 発明者 山地和男

⑰ 出願 昭57(1982)6月3日

千葉市長沼町173-18

⑱ 発明者 広瀬俊彦

⑮ 出願人 東洋エンジニアリング株式会社

四街道市小名木633-43

東京都千代田区霞が関3丁目2

⑲ 発明者 近藤洋

番5号

⑯ 代理人 大洲明峰

明細書

1. 発明の名称

オレフィン製造装置の運転方法

2. 特許請求の範囲

1. 輻射加熱部と対流加熱部を有する加熱炉、該対流加熱部内と該輻射加熱部内に配設される原料炭化水素の加熱器、該加熱器の流出物との熱交換により高圧水蒸気が発生させられる急冷熱交換器、過熱された該高圧水蒸気を動力源とするタービン駆動の熱分解ガス圧縮機、およびその他からなるオレフィン製造装置において、該オレフィン製造装置の運転を開始するにあたり、加熱炉用燃料を酸素過剰率20~100%の範囲内として加熱炉中ににおいて燃焼させつつ、加熱器中にまず水分のみを供給し始めて、これを蒸発させ、生成した高温水蒸気を急冷熱交換器に導入して間接的熱交換により高圧水蒸気を発生させ、これを過熱し、得られた過熱高圧水蒸気により該熱分解ガス圧縮機の駆動を継続させ、オレフィンの精製分離が終了した後該加熱器への該水分の供給を停止し、該加熱炉中の加熱炉用燃

を過熱し、得られた過熱高圧水蒸気により該熱分解ガス圧縮機の起動を完了し、該オレフィン製造装置を通常運転状態とした後、該水分の供給を該原料炭化水素と希釈用水蒸気の供給へ置換し、合わせて該酸素過剰率を低減して運転開始することを特徴とするオレフィン製造装置の運転方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法によって運転状態にある該オレフィン製造装置を運転停止するにあたり、該原料炭化水素の供給を該水分の供給へ置換し、合わせて該酸素過剰率を増大させ酸素過剰率を20~100%の範囲内において加熱炉用燃料を加熱炉中ににおいて燃焼させて該水分を蒸発させ、生成した高温水蒸気を急冷熱交換器に導入して間接的熱交換により高圧水蒸気を発生させ、これを過熱し、得られた過熱高圧水蒸気により該熱分解ガス圧縮機の駆動を継続させ、オレフィンの精製分離が終了した後該加熱器への該水分の供給を停止し、該加熱炉中の加熱炉用燃

料の燃焼を停止して運転停止するオレフィン製造装置の運転方法。

3 発明の詳細を説明

この発明は、炭化水素を希釈用水蒸気の存在下に高温で熱分解してオレフィンを製造する装置の運転開始および停止方法に関するものである。

従来、ナフサなどの炭化水素を水蒸気の存在下に高温で熱分解してエチレン、プロピレンなどのオレフィン類を製造するオレフィン製造装置（以下、単に装置と云う。）は、対流加熱部と輻射加熱部を有する加熱炉を使用し、原料炭化水素と希釈用水蒸気をまず、対流加熱部に配設された加熱器中に通じて、液状炭化水素の場合 $450\sim550^{\circ}\text{C}$ 、ガス状炭化水素の場合 $450\sim700^{\circ}\text{C}$ の範囲内まで加熱し、引続いて輻射加熱部に配設された加熱器中に通じて $750\sim900^{\circ}\text{C}$ の範囲内までに加熱して熱分解させ、希釈用水蒸気お

- 3 -

とする水蒸気を得るために別途、補助ボイラ設備が併設されている。しかし、この補助ボイラは装置の通常運転時においては不用設備であり、大損失となっている。

最近、この補助ボイラを必要としない装置の運転開始および停止方法（以下、単に運転法と云う。）が特開昭55-62993号として開示されている。この方法は、装置の運転開始時および停止時に前記タービンに供給する水蒸気を、補助ボイラ無用で、取得する方法として、前記加熱器中に熱的性質（例えば沸点温度、蒸発潜熱および蒸気の比熱など）が原料炭化水素と希釈用水蒸気の混合物に類似し、かつ、熱分解し難いベンゼンなど軽質の芳香族炭化水素を主成分とする不活性熱媒体を通じて、前記通常運転時と同様に急冷熱交換器において水蒸気を発生させる方法であり、最適不活性熱媒体としてベンゼンと少量の水の混合物を使用している。しかし、この方法は、装置の通常運転時には不必要のベン

およびこの加熱分解により得られたオレフィンを含むガス状炭化水素、分解不充分炭化水素の混合物を急冷熱交換器に導入して間接的熱交換により急冷して熱分解反応を停止させ、その際、該混合物保有の熱量を高圧水蒸気として回収し、急冷後の該混合物をオレフィンを含むガス状炭化水素と分解不充分炭化水素および希釈用水蒸気の凝縮物に分離の上、オレフィンを含むガス状炭化水素をタービン駆動の熱分解ガス圧縮機で高圧とし、精製分離装置に導入してオレフィンを含むガス状炭化水素を所望成分に分離する構成となっている。通常、前記タービン駆動用水蒸気として、前記急冷熱交換器から得られた高圧水蒸気が対流加熱部およびまたは輻射加熱部中に配置された過熱器あるいはこれらとは別個の高圧水蒸気過熱器で過熱されたものが使用されている。従って、この装置の運転開始時および停止時に熱分解ガス圧縮機駆動用その他に必要とする水蒸気源がないため、この場合に必要

- 4 -

ゼンを特に使用するのであり、使用中に損失するベンゼン量も考慮して多量のベンゼンの貯留が必要であり、またこのためのタンクおよびポンプなどの設備が必要である他に、装置の運転開始状態から通常運転状態に切換える際に、ベンゼンと分解不充分炭化水素との混合物が形成されるために、この混合物の分離も必要である。さらには、ベンゼン使用時ににおけるベンゼンの損失、輻射加熱部温度が $750\sim900^{\circ}\text{C}$ と高温のため、ベンゼンが僅少量ではあるが熱分解して、そのために加熱器管内に炭素析出が生起する可能性もあり、加熱炉の正常運転継続期間の短縮などの問題がある。

この発明は、補助ボイラあるいはベンゼンなど軽質の芳香族炭化水素を全く使用することなく、水のみを使用することによって装置の運転開始時および停止時にタービン駆動その他のために必要な水蒸気を通常運転時のために最適に設計されたオレフィン製造装置内

- 5 -

-736-

- 6 -

で発生させ得る新規方法の提供を目的としている。

この発明は、前記の如く対流加熱部と輻射加熱部を有する加熱炉、該対流加熱部内と該輻射加熱部内に配設される原料炭化水素の加熱器、該加熱器の流出物との熱交換により高圧水蒸気が発生させられる急冷熱交換器、過熱された該高圧水蒸気を動力源とするタービン駆動の熱分解ガス圧縮機、およびその他からなるオレフィン製造装置において、該オレフィン製造装置の運転を開始するにあたり、加熱炉用燃料を酸素過剰率20～100%の範囲内として加熱炉中において燃焼させつつ、加熱器中にまず水分のみを供給し始めてこれを蒸発させ、生成した高温水蒸気を急冷熱交換器に導入して間接的熱交換により高圧水蒸気を発生させ、これを過熱し、得られた過熱高圧水蒸気により該熱分解ガス圧縮機の起動を完了し、該オレフィン製造装置を通常運転状態とした後該水分の供給を該原料炭化水素

と希釈用水蒸気の供給へ置換し、合わせて該酸素過剰率を低減して運転開始し、運転停止するにあたっては該原料炭化水素の供給を該水分の供給へ置換し、合わせて該酸素過剰率を増大させ酸素過剰率を20～100%の範囲内において加熱炉用燃料を加熱炉中において燃焼させて該水分を蒸発させ、生成した高温水蒸気を急冷熱交換器に導入して間接的熱交換により高圧水蒸気を発生させ、これを過熱し、得られた過熱高圧水蒸気により該熱分解ガス圧縮機の駆動を継続させ、オレフィンの精製分離が終了した後該加熱器への該水分の供給を停止し、該加熱炉中の加熱炉用燃料の燃焼を停止して運転停止するオレフィン製造装置の運転方法である。

この発明の方法は、加熱炉の原料炭化水素が常温で液状の場合および常温でガス状の場合の両者に適用できる。

以下、この発明の内容を詳細に説明する。この装置においては、加熱炉の輻射加熱部に

-7-

配設された加熱器中に未蒸発の液体が流入することを回避する必要がある。その理由は、輻射加熱部に配設された加熱器は外側の非常に高温のガスおよび火焰で加熱されているため、この加熱器管内に未蒸発の液体が流入するとこの液体の沸騰蒸発の際に管の内部と外表面の温度差が異常に大となり、管の肉厚内に発生する大きな熱応力によって管が破損することにある。従って、例えば液体ナフサを原料とする加熱炉は、このナフサを対流加熱部に配設された加熱器で450～550℃に加熱する。この450～550℃の温度は、ナフサは全部蒸発ガス化しているが熱分解は殆ど生じしない温度である。次に、この蒸発ナフサは輻射加熱部に配設された加熱器管内に流入し、該管の外側から熱分解に必要な多量の熱量の供給を受けつつ750～900℃にまで加熱分解される。通常、この目的のために加熱炉においては原料炭化水素の熱分解に対し、必要にしてかつ、充分な加熱器の伝

熱面積が対流加熱部と輻射加熱部のそれぞれに配設される。このように設計製作された加熱炉を使用し、加熱炉用燃料の燃焼条件を変更することなく加熱器中に水を供給すると次の如き不都合が発生する。第1の不都合は、輻射加熱部の加熱器管内に未蒸発の水が流入するのを回避するために対流加熱部加熱器の流出温度を少なくとも120～130℃にする必要があるにもかかわらず水の場合にはナフサの蒸発の場合に比較して5～6倍の熱量を必要とする理由によって対流加熱部の伝熱面積不足となってこの温度が達成できず、未蒸発の水が輻射加熱部の加熱器管内に流入して前記の如き管の破損を生じることである。第2の不都合は、輻射加熱部の加熱器管内において水蒸気の熱分解がないため分解熱の吸収がなく伝熱面積過大となって水蒸気温度が過上昇し、管の破損を生じることである。

第1の不都合に対しては、対流加熱部に予め過剰な伝熱面積を配設しておく回避方法も

-9-

-737-

-10-

あるが不経済であり、第2の不都合に対しては加熱炉用燃料燃焼量を低減する方法もあるが、この方法では第1の不都合を激化させ、いずれも充分な解決法とはならない。また、これら不都合は原料炭化水素として液状炭化水素を使用する場合においても、ほぼ同様に生じる。

この発明は、これらの不都合が運転の開始および停止の際のみ燃料燃焼用酸素の過剰率を増加することにより一挙に解消され得ることの発見に基づいている。すなわち、装置の運転開始時および停止時にあたり前記酸素過剰率を通常運転時の5～15%より高い20～100%にて加熱炉用燃料を燃焼させ、輻射加熱部における火炎と燃焼ガス温度を低下させれば輻射加熱部の伝熱面積を変更しなくとも輻射加熱部の熱交換量を大幅に低下させ得ることができる。さらに、燃焼熱のうち、この輻射加熱部の熱交換量の減少分は、従来法に比較しガス量の増加と温度の上昇を伴つ

-11-

など軽質の芳香族炭化水素を使用することなくこの装置の運転開始および停止が可能となる。

この発明において、装置の運転開始および停止にあたり、採用すべき酸素過剰率は前記加熱炉の設計により異なる。しかし、最適設計された加熱炉の通常運転時における酸素過剰率は5%以下であるに対し、運転開始時および停止時においては前記の如く20%以上とする必要がある。また、この酸素過剰率の上限は余程特殊な設計のものでない限り、100%までこの発明の目的が達成できる。

以下、この発明を添付図面に基づき具体的に説明する。

第1図は、この発明の方法を実施するための工程例である。

この例の装置は、主として炭化水素の熱分解用加熱炉1、この加熱炉上方部の対流加熱炉1/7、下方部の輻射加熱部1/8、分解生成物を急冷しつつ高圧水蒸気を発生させるため

た燃焼ガスに保持されて対流加熱部に移動し、このために対流加熱部では熱交換のための温度差とガス流速が増大して、熱交換量を大幅に増加させることができる。この熱交換量の増大は、水が蒸発しつつある伝熱面の増加によりさらに促進される。輻射加熱部における上記作用は、ステファンーポルツマンの法則より、熱源からの単位時間の伝熱量が次式から求められるので明らかである。

$$Q_r = \epsilon_1 A_1 (T_1 - T_2)$$

Q_r : 热源からの単位時間の伝熱量

$\epsilon_1 A_1$: それぞれ高温物体の熱放射率と表面積等から定まる定数

T_1 : 热源となる高温物体温度

T_2 : 受熱壁の温度

また対流加熱部における前記作用は境膜伝熱係数に関する周知の法則から明らかである。

この結果、予め両加熱部の伝熱面積につき、通常運転時の条件で最適設計製作された装置の運転開始時に補助ボイラあるいはベンゼン

-12-

の急冷熱交換器5および熱分解ガス圧縮機1/9から構成されている。

この装置の運転開始時において、加熱炉1の加熱用燃料燃焼装置(図示せず)で加熱炉用燃料燃焼量を少量から逐次増量し、加熱炉1内を昇温しつつ原料供給管1/3から原料予熱器2に水を連続的に少量から逐次増量して供給予熱し、続いてこの予熱した水を混合原料予熱器4で120～140℃まで加熱して完全に水蒸気化する。この水蒸気はさらに輻射加熱部の加熱器1/4において燃焼火炎および高温ガスにより加熱され、酸素過剰率20～100%のもとに750～900℃の温度に到達する。加熱器1/4で加熱された水蒸気は高圧水蒸気発生用急冷熱交換器5に導入され、ここでスチームドラム6からの高圧水を間接的熱交換して急冷される。一方、スチームドラム6から高圧水蒸気が発生する。急冷熱交換器5で急冷された水蒸気は精留塔8を経由して冷却塔9に導入され、ここで冷却水

によって凝縮され冷却塔9底部から抜き出され、循環水ポンプ10によって水返送管16を経由し、原料供給管13に循環して再使用される。一方、ステームドラム6で発生した高圧水蒸気は飽和水蒸気であるため、この例において対流加熱部に配置された高圧水蒸気過熱器3に供給して過热水蒸気化し、これをステームタービン11に供給して熱分解ガス圧縮機19などの駆動に使用される。このステームタービン11から1部の水蒸気を抽出し、希釈用水蒸気供給管15を経由し、混合原料予熱器4に供給し、前記の通り予热水の中に混合される。12はオレフィンを含むガス状炭化水素の精製分離装置であって上記と同時に運転開始中である。

前記、一連の各機器および装置が略通常運転時の所定条件に達した時点で加熱炉1に供給していた水を徐々に熱分解用炭化水素に置換しつつ、また同時に加熱炉1の燃料燃焼用酸素過剰率も逐次低減し、装置全体を通常運

- 15 -

値欄に記載の各加熱部出入口温度になるよう設計製作された加熱器に比較例1欄に示す如く燃料燃焼用酸素過剰率を変更せずに水を供給し、輻射加熱部に未蒸発の水が流入しないよう比較的少量の水を供給した場合には輻射加熱部出口の水蒸気温度が過高となるのに対し、比較例2欄に示す如く燃料燃焼用酸素過剰率を60%に上昇せしめれば增量した水供給量において輻射加熱部に流入する未蒸発水がなく、かつ、輻射加熱部出口の水蒸気温度が過高とならないことを示している。なお、この例は希釈用水蒸気供給管を経由した希釈用水蒸気が混合原料予熱器に供給される場合と原料予熱器に供給される場合とあるに対し希釈用水蒸気を原料予熱器に供給し、かつ、高圧水蒸気過熱器が対流加熱部に配置されている場合を採用したものである。

転状態に至らしめる。また所望により急冷熱交換器5と精留塔8との間に低圧水蒸気発生器7を設置し、この低圧水蒸気発生器7において急冷熱交換器5を流出する水蒸気あるいは通常運転時の加熱器流出物を水と間接的熱交換せしめ、これら水蒸気の保有する熱を低圧水蒸気として回収し、この低圧水蒸気を混合原料予熱器4に供給することができる。この低圧水蒸気発生器7の設置により加熱炉運転開始時に実施する燃料燃焼用酸素過剰率の増加を軽度のものに止めることができる他に通常運転時の希釈用水蒸気として使用する前記ステームタービン抽気を減少せしめ熱の利用度の向上を行うことができる。

次に、加熱炉用燃料燃焼時の酸素過剰率を変更して、この発明の方法を使用した場合と使用しなかった場合の比較検討したものの一例を第1表に示す。

第1表は、通常運転時に燃料燃焼用酸素過剰率15%で液状炭化水素を原料とし、設計

- 16 -

第1表

	設計値	比較例1	比較例2
流体名	液状炭化水素+希釈用水蒸気	水	水
原料予熱器			
流量(T/時)	40	30	35
入口温度(℃)	120	80	80
出口温度(℃)	(200) (混相)	(36) (混相)	(40) (混相)
入口圧力(kg/cm ²)	7	4.5	6
混合原料予熱器			
流量(T/時)	40	30	35
入口温度(℃)	(200) (混相)	(36) (混相)	(40) (混相)
出口温度(℃)	550 (気相)	150 (気相)	150 (気相)
輻射加熱部			
流量(T/時)	40	30	35
入口温度(℃)	550	150	150
出口温度(℃)	820	1000	850
高圧水蒸気発生量(T/時)	28	28	27
燃料供給量(MMKcal時)	40	43	45
酸素過剰率(%)	15	15	60

この発明の方法において、加熱炉に供給する燃料燃焼用酸素含有ガスは加熱炉の外部から取り入れられる空気の他にガスタービンの排気ガスを使用することもできるし、また加熱炉から排出される排ガスの保有熱を加熱炉上部の排ガス出口で回収することもできる。さらに、この装置の低負荷運転時に高圧水蒸気量が不足するときには、他の加熱炉（図示せず）を運転して高圧水蒸気を発生させて必要な高圧水蒸気量を得て装置の安定した運転を行うこともできる。

この発明の利点は、その主なものを既に記述したが次の如くまとめることができる。第1の利点は、ベンゼンの如き高価な芳香族炭化水素を使用せずに、これを水に置換できたこと。その結果、使用中に生じるベンゼンの損失がなくなり多量のベンゼン貯留の必要性、そのためのタンク、ポンプ、配管などが全く不用となつた他に、装置の運転開始状態から通常運転状態に移行する過程あるいはその逆の過程で生じる分解不充分炭化水素などとベンゼンの混合物から

- 19 -

8. 精留塔
9. 冷却器
10. 循環水ポンプ
11. スチームタービン
12. 精製分離装置
13. 原料供給管
14. 加熱器
15. 希釈用水蒸気供給管
16. 水返送管
17. 対流加熱部
18. 軸流加熱部
19. 熱分解ガス圧縮機

出願人 東洋エンジニアリング株式会社
代理人 大洲明峰

ベンゼンを分離するための設備および手間などを全く無くすことができたことである。第2の利点は、通常運転時に加熱器ノックの内面に僅かづつ蓄積する析出炭素が運転開始時の高温水蒸気とのガス化反応により自動的に除去できることである。ベンゼンを使用した場合には僅かづつではあるがベンゼンの熱分解による炭素析出が生起するため、この第2の利点が無視し得る程小なるものとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明工程の一例を示す図である。

1. 加熱炉
2. 原料予熱器
3. 高圧水蒸気過熱器
4. 混合原料予熱器
5. 急冷熱交換器
6. スチームドーム
7. 低圧水蒸気発生器

- 30 -

